

PCT/EP 00 / 09626  
**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



EP 00 / 09626

REC'D 15 NOV 2000

WIPO PCT  
EPO - Munich  
62

19. Okt. 2000

4

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Aktenzeichen: 199 47 521.0

Anmeldetag: 2. Oktober 1999

Anmelder/Inhaber: BASF Coatings AG, Münster/DE;  
BASF AG, Ludwigshafen/DE.

Erstanmelder: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen  
enthaltendes festes Stoffgemisch und seine  
Verwendung

IPC: C 08 F, C 08 L, C 09 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 10. Oktober 2000  
**Deutsches Patent- und Markenamt**

Der Präsident  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Faust".

Faust

A 918  
03/00  
EDV-L

24.09.1999

## Mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen enthaltendes festes Stoffgemisch und seine Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue feste Stoffgemische, die mit aktinischer Strahlung 5 aktivierbare Bindungen und mindestens zwei stofflich unterschiedliche Verbindungen enthalten. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung der neuen Stoffgemische. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung neue Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen, die unter Verwendung der neuen Stoffgemische herstellbar sind. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein neues 10 Verfahren zur Herstellung von neuen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen auf grundierten oder ungrundierten Substraten, bei dem die neuen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen angewandt werden. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung neue grundierte oder ungrundierte Substrate, die neue Beschichtungen, Klebstoffe und/oder Dichtungen enthalten.

15 Die Beschichtung oder die Lackierung von grundierten oder ungrundierten Substraten mit festen pulverförmigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und/oder Dichtungsmassen, die mit aktinischer Strahlung gehärtet werden können, gewinnt zunehmend an Interesse. Grund hierfür sind zu erwartende Vorteile bei der Oberflächenglätte und der geringeren 20 thermischen Belastung der Substrate, die sich gegenüber rein thermisch härtbaren Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen aus der Trennung von Aufschmelzprozess und Härtungsreaktion ergeben.

Hier und im folgenden ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung wie 25 Röntgenstrahlung, UV-Strahlung, sichtbares Licht oder nahe IR-Licht (NIR) oder Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlen zu verstehen.

Bei der praktischen Entwicklung von mit aktinischer Strahlung härtbaren festen pulverförmigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und/oder Dichtungsmassen, 30 insbesondere von Pulverlacken, treten indes eine Reihe von Problemen zutage.

Hauptproblem, insbesondere bei radikalisch härtbaren Systemen auf der Basis der anwendungstechnisch besonders attraktiven (meth)acrylatfunktionalisierter Polyurethane,

ist die vorzeitige thermisch initiierte Polymerisation. Diese thermische Polymerisation führt zu Problemen bei der Aufarbeitung der Feststoffe zu Pulverlacken, zu der meist mehrfache Aufschmelzprozesse notwendig sind. Noch unangenehmer ist die vorzeitige thermische Polymerisation beim Aufschmelzen der Pulverlacke auf den Substraten vor der 5 Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Der prinzipielle Vorteil von strahlenhärtbaren Pulverlacken gegenüber thermisch härbaren Pulverlacken, insbesondere bezüglich der Oberflächenglätte, der wegen der Trennung von Aufschmelzprozess und Härtungsreaktion resultiert, kann dann nicht realisiert werden.

10 Durch die Zugabe ausreichender Mengen an Polymerisationsinhibitoren wie Phenothiazin oder Hydrochinon kann die unerwünschte vorzeitige thermische Polymerisation verhindert werden, gleichzeitig wird aber auch die Reaktivität bei der Belichtung mit aktinischer Strahlung soweit vermindert, daß technisch uninteressante lange Belichtungszeiten resultierten.

15 Weitere Probleme ergeben sich aus der Forderung nach Blockfestigkeit und niedriger Schmelztemperatur der festen strahlenhärtbaren Pulverlacke, niedriger Viskosität der Schmelzen und guter Elastizität der Beschichtungen. Bei diesen Problemen bestehen mehrfache Scherenfunktionen: (meth)acrylatfunktionalisierte Polyurethane mit niedriger 20 Schmelztemperatur und niedriger Schmelzeviskosität sind meist kristalline monomere Verbindungen oder sehr niedermolekulare oligomere Feststoffe, die nach der Vernetzung spröde Filme bzw. Beschichtungen ergeben. Höhermolekulare (meth)acrylatfunktionalisierte Polyurethane ergeben meist elastischere Filme, haben aber hohe Aufschmelztemperaturen und bilden hochviskose Schmelzen, was die 25 Oberflächenglätte vermindert.

Des weiteren ist die Herstellung der (meth)acrylatfunktionalisierten Polyurethane vergleichsweise aufwendig und daher teuer. Außerdem lassen die bisher bekannten strahlenhärtbaren Pulverlacke hinsichtlich der Kratzfestigkeit, Chemikalienbeständigkeit 30 und Witterungsbeständigkeit der hieraus hergestellten Beschichtungen zu wünschen übrig.

Dies gilt mutatis mutandis auch für die Klebstoffe und Dichtungsmassen.

24.09.1999

Wegen ihrer wirtschaftlichen und technologischen Attraktivität hat es nicht an Versuchen gefehlt, die strahlenhärtbaren Pulverlacke weiterzuentwickeln.

So beschreiben die deutsche Patentanmeldung DE-A-24 36 186 oder das US-Patent 5 3,974,303 pulvelförmige und thermoplastische Polymere, die 0,5 bis 3,5 polymerisierbare ungesättigte Doppelbindungen pro 1000 Molgewicht aufweisen, und ihre Verwendung als strahlenhärtbare Bindemittel. Speziell wird ein (meth)acrylatfunktionalisiertes Polyurethan beschrieben, das aus Toluylendiisocyanat, 2-Hydroxyethylmethacrylat und Trimethylolpropan im molaren Verhältnis von 3 : 3 : 1 in der Schmelze hergestellt wird.

10 Das (meth)acrylatfunktionalisierte Polyurethan weist einen Schmelzpunkt von etwa 65°C und einen Gehalt an polymerisierbaren Doppelbindungen von 2,9 Doppelbindungen pro 1.000 Molekulargewicht auf. Es werden indes keine Angaben zur Stabilität der Schmelze gemacht. Es kann als solches als ein mit aktinischer Strahlung härtbarer Pulverlack verwendet werden. Angaben zur Stabilität und zur mechanischen Qualität der hiermit 15 hergestellten Beschichtungen werden nicht gemacht. Wegen ihres hohen Gehalts an aromatischen Strukturen steht indes zu erwarten, daß die hieraus hergestellten Beschichtungen nicht witterungsstabil sind, sondern unter dem Einfluß von Sonnenlicht zur Vergilbung neigen.

20 Das US-Patent 4,208,313 beschreibt ungesättigte Polymethacrylate mit niedrigem Molekulargewicht und enger Molekulargewichtsverteilung, wobei unter anderem auch mit UV-Strahlung härtbare Pulverlacke erwähnt werden. Die beschriebenen Stoffe sind aber Lösungen und/oder ölige Flüssigkeiten. Hinweise auf eine Lösung der oben beschriebenen Probleme bei der Entwicklung technisch brauchbarer mit aktinischer Strahlung härtbarer 25 Beschichtungsstoffe, insbesondere Pulverlacke ergeben sich hieraus nicht.

Die europäische Patentanmeldung EP-A-0 636 669 beschreibt Mischungen aus ungesättigten Polyester oder (meth)acrylatfunktionalisierten Polyacrylaten, wobei die Polyacrylate in einer konventionellen Polymerisation erhalten werden, und mit Vinylthern 30 oder (Meth)Acryletern funktionalisierten Polyurethanen als Vernetzungsmitteln. Aus den Beispielen gehen nur Mischungen aus Polyester und Vinyltherurethanen hervor. Die Vinyltherurethane werden in Chloroform als Lösemittel hergestellt. Lehren zur Herstellung von olefinisch ungesättigten Polyurethanen unter Überwindung der oben

24.09.1999

angegebenen komplexen Probleme bei der Entwicklung technisch brauchbarer strahlenhärtbarer Pulverlacke werden nicht gegeben.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 410 242 sind Polyurethane bekannt, die 5 (Meth)acryloylgruppen in einer Menge, entsprechend 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethan, an =C=C= (Molekulargewicht 24), enthalten. Diese bekannten Polyurethane weisen nicht näher spezifizierte Schmelzpunkte oder Schmelzintervalle im Temperaturbereich von 50 bis 180°C auf. Für ihre Herstellung werden Isophorondiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 4,4'-  
10 Diisocyanatodiphenylmethan, dessen technische Gemische mit 2,4- Diisocyanatodiphenylmethan und gegebenenfalls den höheren Homologen dieser Diisocyanate, 2,4-Diisocyanatoluol und dessen technische Gemische mit 2,6-Diisocyanatoluol (Toluylendiisocyanat) sowie Biuret-, Isocyanurat- oder Urethan-modifizierte Polyisocyanate auf Basis dieser einfachen Polyisocyanate verwendet.  
15 Hinsichtlich der Polyurethane auf der Basis aromatischer Polyisocyanate gilt das vorstehend Gesagte. Ansonsten ist es schwierig, auf der Basis dieser Polyisocyanate Polyurethane herzustellen, die ein besonders enges Schmelzintervall oder gar einen definierten Schmelzpunkt aufweisen. Insbesondere führt die Verwendung von Polyisocyanaten mit einer mittleren Funktionalität >2 zu Polyurethanen einer unerwünscht breiten Molekulargewichtsverteilung, so daß sie in strahlenhärtbaren Pulverlacken nur  
20 bedingt verwendbar sind. Einige der in den Beispielen genannten Polyurethane weisen zwar einen Beginn der Erweichung bei praktikablen Temperaturen von 85-95°C auf, durch ihre hohe Verzweigung ist aber bei diesen Temperaturen die Schmelzeviskosität für ihre Verwendung in strahlenhärtbaren Pulverlacken zu hoch. Des Weiteren werden die  
25 Polyurethane in Ethylacetat als Lösemittel hergestellt, wonach das Lösemittel bei niedrigen Temperaturen im Vakuum verdampft werden muß. Angaben zur Stabilisierung gegen vorzeitige thermische Vernetzung der Schmelzen ohne negative Beeinflussung der Reaktivität bei der Strahlenhärtung werden nicht gemacht. Eine Lehre zur Lösung der oben beschriebenen weiteren komplexen Probleme bei der Entwicklung technisch  
30 brauchbarer strahlenhärtbarer Pulverlacke wird nicht gegeben.

Aus der europäischen Patentschrift EP-A-0 783 534 gehen (meth)acrylatfunktionalisierte Polyurethane hervor, die unter Mitverwendung von monofunktionellen

24.09.1999

Hydroxyverbindungen ohne ungesättigte Gruppen erhalten werden. Dadurch wird zwar die Viskosität gesenkt, aber durch diese nichtreaktiven terminalen Gruppen die Reaktivität bei der Härtung mit aktinischer Strahlung abgesenkt. Gewünscht sind indes mit Peroxiden thermisch vernetzte Lackierungen. Angaben zur Stabilisierung gegen vorzeitige 5 thermische Vernetzung ohne negative Beeinflussung der Reaktivität bei der Strahlehärtung werden nicht gemacht. Eine Lehre zur Lösung der oben beschriebenen weiteren komplexen Probleme bei der Entwicklung technisch brauchbarer UV-Pulverlack-Systeme wird nicht gegeben.

10 Die geschilderten Probleme können mit Hilfe von (meth)acrylatfunktionalisierten (Meth)Acrylatcopolymerisaten mit vergleichsweise niedrigem Molekulargewicht und vergleichsweise enger Molekulargewichtsverteilung, wie sie durch die Technik der Hochtemperaturpolymerisation zugänglich sind, zwar verringert, indes nicht befriedigend gelöst werden. (Meth)acrylatfunktionalisierte Methacrylatcopolymerisate dieser Art 15 werden in den Europäischen Patentschriften EP-A-0 650 978, 0 650 979 oder 0 650 985 oder der internationalen Patentanmeldung WO 97/46549 beschrieben.

Die internationale Patentanmeldung WO 99/14254 beschreibt Mischungen aus olefinisch ungesättigten Harzen und Vernetzern, wobei die Vernetzer Vinylether-, 1-Propenylether- 20 oder 1-Butenylethergruppe enthalten. Gegebenenfalls kann noch ein weiterer Vernetzer mit verwendet werden, der (meth)acrylatfunktionalisiert ist. Angaben zur Stabilisierung der Systeme werden nicht gemacht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue feste Stoffgemische bereitzustellen, die 25 mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen und mindestens zwei stofflich voneinander verschiedene Verbindungen enthalten und die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern die sich in einfacher Weise herstellen lassen, bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen schmelzen, in der Schmelze stabil sind und dabei eine niedrige Schmelzeviskosität haben, nicht zu einer vorzeitigen thermischen 30 Vernetzung neigen, eine hohe Reaktivität bei der Härtung mit aktinischer Strahlung zeigen, in Pulverform nicht blocken, sondern frei fließen, und für die Herstellung neuer, insbesondere pulverförmiger Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sehr gut geeignet sind, wobei die neuen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen Beschichtungen, Klebstoffe und Dichtungen liefern sollen, die eine hohe Härte, Elastizität,

24.09.1999

Kratzfestigkeit, Chemikalienbeständigkeit, Witterungsstabilität und insbesondere die Beschichtungen, speziell die Lackierungen, eine sehr glatte Oberfläche und einen sehr guten optischen Gesamteindruck aufweisen sollen.

5 Demgemäß wurde das neue feste Stoffgemisch, enthaltend

(A) mindestens ein festes (Meth)Acrylatcopolymerisat eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 850 bis 10.000 und einer Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts  $M_w/M_n$  von 1,0 bis 5,0, enthaltend mindestens eine Gruppe (a) mit mindestens einer durch aktinische Strahlung aktivierbaren Bindung; und

(B) mindestens eine feste Verbindung, enthaltend eine Grundstruktur und, hieran gebunden, im statistischen Mittel mehr als eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül;

15 gefunden, das im folgenden als „erfindungsgemäßes Stoffgemisch“ bezeichnet wird.

Außerdem wurden die neuen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen gefunden, die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Stoffgemische hergestellt werden und im 20 folgenden als „erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen“ bezeichnet werden.

Des Weiteren wurde das neue Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate gefunden, bei 25 dem man

(1) mindestens einen erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff und/oder Klebstoff und/oder mindestens eine erfindungsgemäße Dichtungsmasse in der Form

30 (1.1) einer Schmelze,  
(1.2) eines Pulvers,  
(1.3) einer Pulverslurry oder

(1.4) einer Dispersion oder einer Lösung in mindestens einem organischen Lösemittel

auf das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert,

5

(2) die resultierende Pulverslurry-Schicht (1.3) oder die resultierende Schicht aus einer Dispersion oder einer Lösung (1.4) trocknet oder die resultierende Schicht der Schmelze (1.1) erstarrt lässt oder durch Erhitzen weiterhin in geschmolzenem Zustand hält,

10

(3) die resultierende feste Schicht (1.2), (1.3) oder (1.4) durch Erhitzen aufschmilzt und

15

(4) die im Verfahrensschritt (2) oder (3) resultierende geschmolzene Schicht

- (4.1) im geschmolzenen Zustand,
- (4.2) beim Erstarren und/oder
- (4.3) nach dem Erstarren

20

mit aktinischer Strahlung härtet.

25

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen als „erfindungsgemäßes Verfahren“ bezeichnet.

Darüberhinaus wurden die neuen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungsmassen gefunden, die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen und/oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt und im 30. folgenden als „erfindungsgemäße Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungsmassen“ bezeichnet werden.

Nicht zuletzt wurden die neuen grundierten oder ungrundierten Substrate gefunden, die mindestens eine erfindungsgemäße Beschichtung, Klebschicht und/oder Dichtung aufweisen und im folgenden zusammenfassend als „erfindungsgemäße Substrate“ bezeichnet werden.

5

Weitere erfindungsgemäße Gegenstände ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlung mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder Doppelbindungen. Von diesen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet. Der Kürze halber werden sie im folgenden als „Doppelbindungen“ bezeichnet.

20

Der erste wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Stoffgemisches ist mindestens ein festes (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), insbesondere ein Methacrylatcopolymerisat (A).

25

Es weist ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 850 bis 10.000, vorzugsweise 900 bis 9.500, bevorzugt 950 bis 9.000, besonders bevorzugt 950 bis 8.500, ganz besonders bevorzugt 1.000 bis 8.000 und insbesondere 1.000 bis 7.500 auf. Seine Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts Mw/Mn liegt bei 1,0 bis 5,0, vorzugsweise 1,0 bis 4,5, insbesondere 1,0 bis 4,0.

30

Im statistischen Mittel enthält das erfindungsgemäß zu verwendende (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) mindestens eine Gruppe (a) mit mindestens einer Doppelbindung.

24.09.1999

Demnach enthält die Gruppe (a) eine Doppelbindung oder zwei, drei oder vier Doppelbindungen. Werden mehr als eine Doppelbindung verwendet, können die Doppelbindungen konjugiert sein. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Doppelbindungen isoliert, insbesondere jede für sich endständig, in der Gruppe (a) vorliegen. Erfindungsgemäß ist es von besonderem Vorteil zwei, insbesondere eine, Doppelbindung zu verwenden.

Desweiteren enthält das (Meth)Acrylatcopolymersat (A) im statistischen Mittel mindestens eine Gruppe (a). Dies bedeutet, daß die Funktionalität des (Meth)Acrylatcopolymersats (A) ganzzahlig, d.h., beispielsweise gleich eins, zwei, drei, vier, fünf oder mehr ist, oder nicht ganzzahlig, d.h., beispielsweise gleich 1,1 bis 10,5 oder mehr ist. Welche Funktionalität man wählt, richtet sich einerseits nach den stöchiometrischen Verhältnissen der Ausgangsprodukte des (Meth)Acrylatcopolymersats (A), die sich andererseits wieder nach dessen Anwendungszwecken richten.

15

Werden im statistischen Mittel mehr als eine Gruppe (a) pro Molekül angewandt, sind die mindestens zwei Gruppen (a) strukturell voneinander verschieden oder von gleicher Struktur.

20

Sind sie strukturell voneinander verschieden, bedeutet dies im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, Gruppen (a) verwendet werden, die sich von zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, Monomerklassen ableiten.

25

Beispiele geeigneter Gruppen (a) sind (Meth)acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen.

30

Demnach kann der erfindungsgemäße Feststoff eine Kombination von zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber von zwei, der vorstehend genannten Gruppen (a), beispielsweise

24.09.1999

- (Meth)acrylatgruppen und
  - Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylethergruppen und/oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylestergruppen;
- Cinnamatgruppen und
  - (Meth)acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylethergruppen und/oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylestergruppen;
- Vinylethergruppen und
  - Cinnamat-, (Meth)acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylethergruppen und/oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylestergruppen; oder
- Allylgruppen und
  - (Meth)acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Isoprenyl-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isopropenyl-, und/oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylethergruppen und/oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylestergruppen.

Erfnungsgemäß sind die Kombinationen der (Meth)Acrylatgruppe, insbesondere der Acrylatgruppe, mit mindestens einer, insbesondere einer, weiteren Art von Gruppen (a) von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet.

Wird nur eine Art von Gruppen (a) verwendet, werden vorzugsweise (Meth)Acrylatgruppen, insbesondere Acrylatgruppen, verwendet.

Die (Meth)Acrylatcopolymere (A) können nach beliebigen 5 Copolymerisationsmethoden hergestellt werden. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, sie durch

(1) radikalische Hochtemperaturpolymerisation von

10 (m1) mindestens einem Methacrylat und

(m2) mindestens einem hiermit copolymerisierbaren Monomeren, wobei

15 (m3) 5,0 bis 50 Mol-% der Gesamtmenge der Monomeren (m1) und (m2) nicht polymerisierbare reaktive funktionelle Gruppen (b) tragende Monomeren sind; und

(2) polymeranaloge Umsetzung des resultierenden mindestens einer reaktiven 20 funktionellen Gruppe (b) tragenden Methacrylatcopolymers mit

(m4) mindestens einer Verbindung, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung und mindestens eine zur Gruppe (b) komplementäre reaktive funktionelle Gruppe (c),

25 wodurch die Gruppe (a) resultiert;

herzustellen.

Die radikalische Hochtemperaturpolymerisation wird vorzugsweise bei Temperaturen von 30 140 bis 220, bevorzugt 145 bis 210 und insbesondere 150 bis 200°C in konzentrierter Lösung oder in Substanz in der Schmelze durchgeführt. Hierbei werden vorzugsweise radikalische Initiatoren wie organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate,

Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether verwendet, die bei Temperaturen von 140 bis 200 °C Radikale liefern.

Beispiele geeigneter Methacrylate (m1), die keine reaktiven funktionellen Gruppen (b) tragen, sind Methacrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische Methacrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexylmethacrylat; Methacrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethyltriglykolmethacrylat und Methoxyoligoglykolmethacrylat mit einem Molekulargewicht Mn von vorzugsweise 550; oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie Methacrylsäurederivate. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle Methacrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-dimethacrylat; Trimethylolpropantrimethacrylat; oder Pentaerythritetramethacrylat; enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (m1) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen.

Beispiele geeigneter Monomere (m2), die keine reaktiven funktionellen Gruppen (b) tragen, sind Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -acrylat; cycloaliphatische Acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexylacrylat; Methacrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethyltriglykolacrylat und Methoxyoligoglykolacrylat mit einem Molekulargewicht Mn von vorzugsweise 550; oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie Acrylsäurederivate. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -

1,3- oder -1,4-diol-dicrylat; Trimethylolpropantriacrylat; oder Pentaerythrittetraacrylat; enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (m2) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen.

5

Weitere Beispiele geeigneter Monomere (m2), die keine reaktiven funktionellen Gruppen (b) tragen, sind

- Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfraktionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentrimer, Propylenetetramer und Diisobutylene. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren lässt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt.
- Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien;
- vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol, Arylstyrole, insbesondere Diphenylethylen, und/oder Alkylstyrole, insbesondere Vinyltoluol;

- Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;
- Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid, Vinylidendifluorid; N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat, Vinylester der Versatic®-Säuren, die unter dem Markennamen VeoVa® von der Firma Deutsche Shell Chemie vertrieben werden (ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 598 sowie Seiten 605 und 606, verwiesen) und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; und/oder
- Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE-A-38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, der DE-A 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, der EP-B-0 358 153 auf den Seiten 3 bis 6, in der US-A 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9, in der DE-A 44 21 823 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind, oder Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure.

25 Vorteilhafterweise werden, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren (m1) und (m2), 50 bis 85 Mol-% der Monomeren (m1) und 15 bis 50 Mol-% der Monomeren (m2) für die Herstellung der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) angewandt.

30 Wesentlich ist, daß 5,0 bis 50 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren (m1) und (m2), Monomere (m3) sind, die mindestens eine, insbesondere eine, nicht polymerisierbare reaktive funktionelle Gruppe (b) tragen. Die reaktive funktionelle Gruppe

(b) ist in der Lage, mit komplementären funktionellen Gruppen (c) Reaktionen, insbesondere Additions- oder Kondensationsreaktionen, einzugehen.

Diese komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (c) sind in den Verbindungen  
5 (m4) enthalten, mit denen das durch Hochtemperaturpolymerisation gebildete (Meth)acrylatcopolymersat in polymeranaloger Reaktion zu dem erfindungsgemäß zu verwendenden (Meth)Acrylatcopolymersat (A) umgesetzt wird. Die polymeranaloge Reaktion erfolgt vorzugsweise in einem Reaktionsextruder bei Temperaturen von 90 bis 140°C, Verweilzeiten von 3 bis 20 Minuten und Umsätzen von 50 bis 100%.

10

Beispiele geeigneter komplementärer Gruppen (b) und (c) gehen aus der folgenden Übersicht hervor.

#### Übersicht: Komplementäre reaktive funktionelle Gruppen (b) und (c)

15

<u>(b)</u>	<u>und</u>	<u>(c)</u>
oder		
<u>(c)</u>	<u>und</u>	<u>(b)</u>

20 -SH

-C(O)-OH

-NH<sub>2</sub>

-C(O)-O-C(O)-

-OH

-NCO

25

-O-(CO)-NH-(CO)-NH<sub>2</sub>

-NH-C(O)-OR

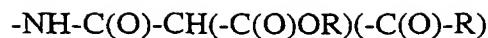
-O-(CO)-NH<sub>2</sub>

-CH<sub>2</sub>-OH

30

-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>

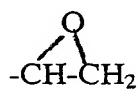
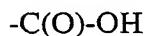
-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)<sub>2</sub>



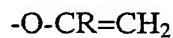
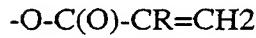
5



10



15



20



In der Übersicht steht die Variable R für einen acyclischen oder cyclischen aliphatischen, 25 einen aromatischen und/oder einen aromatisch-aliphatischen (araliphatischen) Rest; die Variablen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> stehen für gleiche oder verschiedene aliphatische Reste oder sind miteinander zu einem aliphatischen oder heteroaliphatischen Ring verknüpft.

Beispiele geeigneter Monomere (m3) und Verbindungen (m4) sind

30

- 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutyl-, Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Neopentylglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Dibutylenglykol-, Triethylenglykolacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -cinnamat, -vinylether, -allylether, -

24.09.1999

dicyclopentadienylether, -norbornenylether, -isoprenylether, -isopropenylether oder -butenylether;

5 - Trimethylolpropandi-, Glycerindi-, Trimethylolethandi-, Pentaerythrittri- oder Homopentaerythritriacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -cinnamat, -vinylether, -allylether, -dicyclopentadienylether, -norbornenylether, -isoprenylether, -isopropenylether oder -butenylether; oder

10 - Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton, und den vorstehend beschriebenen hydroxylgruppenhaltige Monomeren;

15 - Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder Crotonsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül. Bevorzugt wird das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versatic®-Säure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen Cardura® E10 im Handel erhältlich. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 605 und 606, verwiesen;

20 - olefinisch ungesättigte Säuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder Crotonsäure, Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester oder Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester;

25 - (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl, N-Butyl-, N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl-, N,N-Cyclohexyl-methyl-, N-Hydroxymethyl-, N-Butoxymethyl- und/oder N-Methoxymethyl(meth)acrylsäureamid;

30 - 2-Aminoethyl(meth)acrylat und/oder 3-Aminopropyl(meth)acrylat;

- Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder Crotonsäure,;

- Acrolein, Methacrolein, Vinylmethylketon, 1-[(Meth)acryloyloxy]acetylacetone und/oder 2-Carbamoyloxyethyl(meth)acrylat; und/oder
- 5 - Vinylisocyanat, Methacryloylisocyanat und/oder 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol (TMI® der Firma CYTEC).

Weitere Einzelheiten der Herstellung und der Eigenschaften der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) gehen aus den europäischen Patentschriften EP-A-0 650 10 985, 0 650 978 und 0 650 979 hervor.

Die (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) sind in den erfindungsgemäßen Stoffgemischen vorzugsweise in einer Menge von, bezogen auf das erfindungsgemäße Stoffgemisch, 5,0 bis 95, bevorzugt 10 bis 90, besonders bevorzugt 15 bis 85, ganz besonders bevorzugt 20 15 bis 80 und insbesondere 25 bis 75 Gew.-% enthalten.

Der weitere erfindungswesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Stoffgemischs ist mindestens eine feste Verbindung (B). Sie enthält eine Grundstruktur und, hieran gebunden, im statistischen Mittel mehr als eine, vorzugsweise mehr als 1,3, bevorzugt 20 mehr als 1,5, besonders bevorzugt mehr als 1,6, ganz besonders bevorzugt mehr als 1,8 und insbesondere mehr als 2 Gruppe(n) (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung, insbesondere einer Doppelbindung, pro Molekül.

Beispiele geeigneter Gruppen (a) sind die vorstehend beschriebenen; das dort Gesagte gilt 25 hier sinngemäß.

Die Gruppen (a) der festen Verbindungen (B) sind über Urethan-, Ester-, Ether- und/oder Amidgruppen, insbesondere aber über Urethangruppen, an die Grundstruktur des erfindungsgemäßen Feststoffs gebunden. Hierfür kommen die folgenden beiden 30 verküpfenden Strukturen I und II in Betracht:

#### **Grundstruktur-NH-C(O)-O-Gruppe (a) (I) und**

### Grundstruktur-O-(O)C-NH-Gruppe (a) (II).

In der festen Verbindung (B) können beide verküpfenden Strukturen I und II oder nur eine von ihnen vorliegen. Im allgemeinen ist die Struktur I wegen der größeren Anzahl der zur 5 Verfügung stehenden Ausgangsprodukte und deren vergleichsweise einfacheren Herstellbarkeit von Vorteil und wird deshalb erfindungsgemäß bevorzugt angewandt.

Die Gruppen (a) sind an die Grundstruktur endständig und/oder lateral gebunden. Welche Art der Anbindung gewählt wird, richtet sich insbesondere danach, ob die funktionellen 10 Gruppen in der Grundstruktur, mit denen die Ausgangsprodukte der Gruppen (a) zu reagieren vermögen, endständig oder lateral vorliegen. Häufig haben endständige Gruppen (a) wegen fehlender sterischer Abschirmung eine höhere Reaktivität als laterale Gruppen (a) und werden deshalb bevorzugt verwendet. Andererseits aber kann die Reaktivität des erfindungsgemäßen Feststoffs über das Verhältnis von endständigen und lateralen Gruppen 15 (a) gezielt gesteuert werden, was ein weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Feststoffs ist.

Die Grundstruktur der festen Verbindung (B) ist niedermolekular, oligomer und/oder polymer. D.h., die feste Verbindung (B) ist eine niedermolekulare Verbindung, ein 20 Oligomer oder ein Polymer. Oder aber die feste Verbindung (B) weist niedermolekulare und oligomere, niedermolekulare und polymere, oligomere und polymere oder niedermolekulare, oligomere und polymere Grundstrukturen auf, d.h., er ist ein Gemisch von niedermolekularen Verbindungen und Oligomeren, niedermolekularen Verbindungen und Polymeren, Oligomeren und Polymeren oder niedermolekularen Verbindungen, 25 Oligomeren und Polymeren.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Oligomeren Harze verstanden, die mindestens 2 bis 15 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Polymeren Harze verstanden, die 30 mindestens 10 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Ergänzend wird zu diesen Begriffen auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Oligomere«, Seite 425, verwiesen.

Die niedermolekulare, oligomere oder polymere Grundstruktur enthält aromatische, cycloaliphatische und/oder aliphatische Strukturen bzw. Bausteine oder besteht aus diesen. Vorzugsweise enthält sie cycloaliphatische und/oder aliphatische Strukturen, insbesondere cycloaliphatische und aliphatische Strukturen, oder besteht aus diesen.

5

Beispiele geeigneter aromatischer Strukturen sind aromatische und heteroaromatische Ringe, insbesondere Benzolringe.

10 Beispiele cycloaliphatischer Strukturen sind Cyclobutan-, Cyclopantan-, Cyclohexan-, Cycloheptan-, Norbonan-, Camphan-, Cyclooctan- oder Tricyclodecanringe, insbesondere Cyclohexanringe.

15 Beispiele aliphatischer Strukturen sind linerare oder verzweigte Alkylketten mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Ketten, wie sie aus der (Co)Polymerisation olefinisch ungesättigter Monomere resultieren.

Die Grundstruktur, insbesondere die oligomere und/oder polymere Grundstruktur, kann außerdem olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten.

20 Die Grundstruktur, insbesondere die oligomere und/oder polymere Grundstruktur, ist von linearer, verzweigter, hyperverzweigter oder dendrimerer Struktur.

25 Sie kann mehrbindige, insbesondere zweibindige, funktionelle Gruppen (d) enthalten, durch die die vorstehend beschriebenen Strukturen bzw. Bausteine miteinander zu der Grundstruktur verknüpft werden. Diese werden im allgemeinen so ausgewählt, daß sie die durch aktinische Strahlung und/oder thermisch initiierte Polymerisation und/oder Vernetzung nicht stören oder gar völlig verhindern. Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen sind Ether-, Thioether-, Carbonsäureester-, Thiocarbonsäureester-, Carbonat-, Thiocarbonat-, Phosphorsäureester-, Thiophosphorsäureester-, Phosphonsäureester-,  
30 Thiophosphonsäureester-, Phosphit-, Thiophosphit-, Sulfonsäureester-, Amid-, Amin-, Thioamid-, Phosphorsäureamid-, Thiophosphorsäureamid-, Phosphonsäureamid-, Thiophosphonsäureamid-, Sulfonsäureamid-, Imid-, Urethan-, Hydrazid-, Harnstoff-, Thioharnstoff-, Carbonyl-, Thiocabonyl-, Sulfon-, Sulfoxid- oder Siloxangruppen. Von

Tetramethylpiperidinderivate, deren Stickstoffatom mit einem Sauerstoffatom, einer Alkylgruppe, Alkylcarbonylgruppe oder Alkylethergruppe substituiert ist. Ergänzend wird auf das Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 293 bis 295, verwiesen.

5

Der chemisch gebundene Stabilisator (e) kann auch in dem festen (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) enthalten sein. Hierbei gilt das vorstehend Gesagte sinngemäß.

10 Die Grundstruktur kann des weiteren chemisch gebundenen Photoinitiatoren und/oder Photocoinitiatoren (f) enthalten. Beispiele geeigneter chemisch gebundener Photoinitiatoren sind solche vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf  
15 Römpf Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Band 4, 1991, verwiesen) oder kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, verwiesen), insbesondere Benzophenone, Benzoine oder Benzoinether oder Phosphinoxide. Ein Beispiel für einen geeigneten Photocoinitiator ist Anthracen. Wenn die  
20 chemisch gebundenen Photoinitiatoren und/oder Photocoinitiatoren (f) mit verwendet werden, sind sie in der festen Verbindung (B) in einer Menge, entsprechend im statistischen Mittel 0,01 bis 2,0 Gruppen (f) pro Molekül, enthalten.

25 Die chemisch gebundenen Photoinitiatoren und/oder Photocoinitiatoren (f) können auch in dem festen (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) enthalten sein. Hierbei gilt das vorstehend Gesagte sinngemäß.

Die Herstellung der Grundstrukturen weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der üblichen und bekannten Synthesemethoden der  
30 niedermolekularen organischen Chemie und/oder der Polymerchemie. Was die erfundungsgemäß ganz besonders bevorzugten oligomeren und/oder polymeren Grundstrukturen betrifft, die sich von Polyestern, Polyester-Polyethern, Polyurethanen und Polyester-Polyurethanen, insbesondere aber den Polyurethanen und Polyester-

24.09.1999

Polyurethanen, ableiten, werden die üblichen und bekannten Methoden der Polyaddition und/oder Polykondensation angewandt.

Bekanntermaßen werden die ganz besonders bevorzugten Polyurethane und Polyester-  
5 Polyurethane aus Polyolen und Diisocyanaten sowie gegebenenfalls Polyaminen und Aminoalkoholen hergestellt. Hierbei werden die Polyole und Diisocyanate sowie gegebenenfalls die Polyamine und Aminoalkohole in Molverhältnissen angewandt, daß hydroxylgruppenterminierte oder isocyanatgruppenterminierte Polyurethane oder Polyester-Polyurethane resultieren.

10

Vorzugsweise werden für die Herstellung der Polyurethane und Polyester-Polyurethane Diisocyanate sowie gegebenenfalls in untergeordneten Mengen Polyisocyanate zur Einführung von Verzweigungen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen Mengen zu verstehen, die kein Gelieren der Polyurethane 15 und Polyester-Polyurethane bei ihrer Herstellung bewirken. Letzteres kann auch noch durch die Mitverwendung geringer Mengen an Monoisocyanaten verhindert werden.

Beispiele für geeignete Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoeth-1-yl)-  
20 1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylene-diisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptanmethylendiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI  
25 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften DO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan,

24.09.1999

1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, flüssiges Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, wie es den Patentschriften DE-A-44 14 032, GB-A-1220717, DE-A-16 18 795 oder DE-A-17 93 785 beschrieben wird;

5 Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Bisphenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat oder Diphenylmethandiisocyanat.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind die Isocyanurate der vorstehend beschriebenen Diisocyanate. Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und bevorzugt niederviskos sind. Es können auch Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff- Carbodiimid und/oder Uretdiongruppen aufweisende Polyisocyanate verwendet werden. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten.

Beispiele gut geeigneter Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat oder Stearylisocyanat.

20 Beispiele geeigneter Polyole sind gesättigte und ungesättigte höhermolekulare und niedermolekulare Polyole, insbesondere Diole und in untergeordneten Mengen Triole oder höherfunktionelle Polyole zur Einführung von Verzweigungen.

25 Beispiele geeigneter Polyole sind gesättigte oder olefinisch ungesättigte Polyesterpolyole, welche durch Umsetzung von

- gegebenenfalls sulfonierten gesättigen und/oder ungesättigten Polycarbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten, gegebenenfalls zusammen mit

30 Monocarbonsäuren, sowie

- gesättigten und/oder ungesättigten Polyolen, gegebenenfalls zusammen mit Monoolen,

hergestellt werden.

Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind aromatische, aliphatische und  
5 cycloaliphatische Polycarbonsäuren. Bevorzugt werden aromatische und/oder aliphatische  
Polycarbonsäuren eingesetzt.

Beispiele für geeignete aromatische Polycarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure,  
Terephthalsäure, Phthalsäure-, Isophthalsäure- oder Terephthalsäuremonosulfonat, oder  
10 Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- bzw. Tetrabromphthalsäure, von denen  
Isophthalsäure vorteilhaft ist und deshalb bevorzugt verwendet wird.

Beispiele für geeignete acyclische aliphatische oder ungesättigte Polycarbonsäuren sind  
Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure,  
15 Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecanddicarbonsäure oder Dodecanddicarbonsäure oder  
Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure von denen Adipinsäure, Glutarsäure,  
Azelainsäure, Sebacinsäure und Maleinsäure vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt  
verwendet werden.

20 Beispiele für geeignete cycloaliphatische und cyclische ungesättigte Polycarbonsäuren  
sind 1,2-Cyclobutanddicarbonsäure, 1,3-Cyclobutanddicarbonsäure, 1,2-  
Cyclopentanddicarbonsäure, 1,3-Cyclopentanddicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,3-  
25 Cyclohexanddicarbonsäure, 1,4-Cyclohexanddicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure,  
Tricyclodecanddicarbonsäure, Tetrahydrophthalsäure, Endomethylentetrahydrophthalsäure  
oder 4-Methyltetrahydrophthalsäure. Diese Dicarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als  
auch in ihrer trans-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden.

Weitere Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind polymere Fettsäuren, insbesondere  
solche mit einem Dimerengehalt von mehr als 90 Gew.-%, die auch als Dimerfettsäuren  
30 bezeichnet werden.

Geeignet sind auch die veresterungsfähigen Derivate der obengenannten  
Polycarbonsäuren, wie z.B. deren ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen

24.09.1999

oder Polyolen mit 1 bis 4-C-Atomen. Außerdem können auch die Anhydride der obengenannten Polycarbonsäuren eingesetzt werden, sofern sie existieren.

Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbonsäuren auch Monocarbonsäuren 5 eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sonstige Fettsäuren natürlich vorkommender Öle, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure oder das Addukt von Dicyclopentadien und Maleinsäureanhydrid im Molverhältnis 1 : 1.

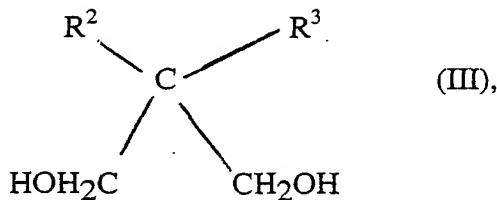
10

Beispiele geeigneter Polyole sind Diole, Triole, Tetrole und Zuckeralkohole, insbesondere aber Diole. Üblicherweise werden die höherfunktionellen Polyole neben den Diolen in untergeordneten Mengen verwendet, um Verzweigungen in die Polyesterpolyole einzuführen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen 15 Mengen zu verstehen, die kein Gelieren der Polyesterpolyole bei ihrer Herstellung bewirken.

Geeignete Diole sind Ethylenlykhol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4- Butandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Pentandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder 1,6-Hexandiol, 20 Hydroxypivalinsäureneopentylester, Neopentylglykol, Diethylenglykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4- Cyclohexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol, Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A oder die stellungsisomeren Diethyloctandiole. Diese Diole können auch als solche für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) eingesetzt werden.

25

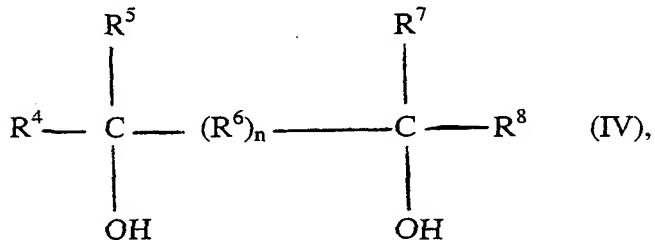
Weitere Beispiele geeigneter Diole sind Diole der Formel III oder IV:



24.09.1999

in der R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> jeweils einen gleichen oder verschiedenen Rest darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, einen Arylrest oder einen cycloaliphatischen Rest stehen, mit der Maßgabe, daß R<sup>2</sup> und/oder R<sup>3</sup> nicht Methyl sein darf;

5



10

in der R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> jeweils gleiche oder verschiedene Reste darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Cycloalkylrest oder einen Arylrest stehen und R<sup>6</sup> einen Alkandiylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Arylenrest oder einen ungesättigten Alkendiylrest mit 1 bis 6 C-Atomen darstellt, und n entweder 0 oder 1 ist.

15

Als Diole III der allgemeinen Formel III sind alle Propandiole der Formel geeignet, bei denen entweder R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> nicht gleich Methyl ist, wie beispielsweise

20 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3,  
2-Phenyl-2-methylpropan-diol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3,  
2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3, 1-Dihydroxymethyl-bi-cyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpro-pandiol-1,3, 2,2-Dipropylpropandiol-1,3 oder 2-Cyclo-hexyl-2-methylpropandiol-1,3 und andere.

25

Als Diole IV der allgemeinen Formel IV können beispielsweise 2,5-Dimethylhexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethylpentandiol-2,4, 2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-(2'-Hydroxypropyl)-benzol und 1,3-(2'-Hydroxypropyl)-benzol eingesetzt werden.

30

Die vorstehend genannten Diole können auch als solche für die Herstellung der Polyurethane und Polyester-Polyurethane eingesetzt werden.

24.09.1999

Beispiele geeigneter Triole sind Trimethylolethan, Trimethylolpropan oder Glycerin, insbesondere Trimethylolpropan.

Beispiele geeigneter Tetrole sind Pentaerythrit oder Homopentaerythrit.

5

Beispiele geeigneter höher funktioneller Polyole sind Zuckeralkohole wie Threit, Erythrit, Arabit, Adonit, Xylit, Sorbit, Mannit oder Dulcit.

Die vorstehend genannten höherfunktionellen Polyole können auch als solche für die  
10 Herstellung der Polyurethane und Polyester-Polyurethane eingesetzt werden (vgl. die  
Patentschrift EP-A-0 339 433).

Gegebenenfalls können untergeordnete Mengen von Monoolen mit verwendet werden.

Beispiele geeigneter Monoole sind Alkohole oder Phenole wie Ethanol, Propanol, n-  
15 Butanol, sec.- Butanol, tert.-Butanol, Amylalkohole, Hexanole, Fettalkohole, Allylalkohol  
oder Phenol.

Die Herstellung der Polyesterpolyole kann in Gegenwart geringer Mengen eines  
geeigneten Lösemittels als Schleppmittel durchgeführt werden. Als Schleppmittel werden  
20 z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylol und (cyclo)aliphatische  
Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan oder Methylcyclohexan, eingesetzt.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind hydroxylgruppenhaltige Polybutadiene oder  
Polyurethane.

25

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyesterdiole, die durch Umsetzung eines  
Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von ent-  
ständigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel  $\text{--}(\text{CO}\text{--}(\text{CHR}^9)_m\text{--CH}_2\text{O})\text{--}$  aus. Hierbei ist der Index m bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent  
30  $\text{R}^9$  = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält  
mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im  
Substituenten übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind

24.09.1999

Hydroxycapronsäure,      Hydroxybuttersäure,      Hydroxydecansäure      und/oder  
Hydroxystearinsäure.

Für die Herstellung der Polyesterdiole wird das unsubstituierte ε-Caprolacton, bei dem m  
5 den Wert 4 hat und alle R<sup>9</sup>-Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit  
Lacton wird durch niedermolekulare Polyole wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-  
Butandiol oder Dimethylolcyclohexan gestartet. Es können jedoch auch andere  
Reaktionskomponenten, wie Ethyldiamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit  
10 Caprolacton umgesetzt werden. Als höhermolekulare Diole eignen sich auch  
Polylactamdiole, die durch Reaktion von beispielsweise ε-Caprolactam mit niedermole-  
kularen Diolen hergestellt werden.

Beispiele für gut geeignete aliphatische Polyesterdiole der vorstehend beschriebenen Art  
sind die Polycaprolactondiole, die unter der Marke CAPA® von der Firma Solvay Interrox  
15 vertrieben werden.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyetherpolyole, insbesondere mit einem  
zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000, insbesondere von 400 bis 3000. Gut  
geeignete Polyetherdiole sind z.B. Polyetherdiole der allgemeinen Formel H-(-O-  
20 (CHR<sup>10</sup>)<sub>o</sub>-)<sub>p</sub>OH, wobei der Substituent R<sup>10</sup> = Wasserstoff oder ein niedriger,  
gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, der Index o = 2 bis 6, bevorzugt 3 bis 4, und der  
Index p = 2 bis 100, bevorzugt 5 bis 50, ist. Als besonders gut geeignete Beispiele werden  
lineare oder verzweigte Polyetherdiole wie Poly(oxyethylen)glykole,  
Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)glykole genannt.

Auch diese Polyole können als solche für die Herstellung der Polyurethane oder Polyester-  
Polyurethane verwendet werden.

Zur Herstellung der Polyurethane und Polyester-Polyurethane können Polyamine und  
30 Aminoalkohole verwendet werden, die eine Molekulargewichtserhöhung der  
Grundstruktur bewirken. Wesentlich ist hierbei, daß die Polyamine und Aminoalkohole in  
einer Menge angewandt werden, daß noch freie Isocyanatgruppen oder Hydroxylgruppen  
im Molekül verbleiben.

Beispiele geeigneter Polyamine weisen mindestens zwei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen auf. Polyamine sind im wesentlichen Alkylenpolyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. Sie können 5 Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen.

10 Als Diamine sind zu nennen Hydrazin, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylen-diamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethylendiamin-1,6, Trimethyl-hexamethylendiamin, Methandiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethylenothanolamin. Bevorzugte Diamine sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine wie Propylendiamin und 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl-15 cyclohexan.

Es können auch Polyamine eingesetzt werden, die mehr als zwei Aminogruppen im Molekül enthalten. In diesen Fällen ist jedoch - z.B. durch Mitverwendung von Monoaminen - darauf zu achten, daß keine vernetzten Polyurethanharze erhalten werden.

20 Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylendiamin und Dibutylentriamin. Als Beispiel für ein Monoamin ist Ethylhexylamin zu nennen (vgl. die Patentschrift EP-A- 0 089 497).

25 Beispiele geeigneter Aminoalkohole sind Ethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden vorstehend beschriebenen Gruppen (a) werden mit Hilfe geeigneter Ausgangsprodukte (a) bereits bei der Herstellung der Grundstruktur oder nach der Herstellung der Grundstruktur durch polymeranaloge Reaktionen eingeführt, 30 wodurch der erfindungsgemäße Feststoff resultiert.

Es ist erfindungswesentlich, daß bei der Umsetzung der Ausgangsprodukte (a) die vorstehend beschriebenen verknüpfenden Urethangruppen I und/oder II entstehen.

Die Auswahl der Ausgangsprodukte (a) richtet sich daher vor allem danach, ob

- (i) in der Grundstruktur seitenständige und/oder endständige Isocyanatgruppen  
5 und/oder in den übrigen Ausgangsprodukten für die Grundstruktur Isocyanatgruppen oder
- (ii) in der Grundstruktur seitenständige und/oder endständige Hydroxylgruppen  
10 und/oder in den übrigen Ausgangsprodukten für die Grundstruktur Hydroxylgruppen

vorhanden sind.

Im Falle (i) enthalten die Ausgangsprodukte (a) eine Hydroxylgruppe, die mit den freien Isocyanatgruppen der Grundstruktur und/oder den Isocyanatgruppen der übrigen Ausgangsprodukte zu den verknüpfenden Urethangruppen I reagiert.

Im Falle (ii) enthalten die Ausgangsprodukte (a) eine Isocyanatgruppe, die mit den Hydroxylgruppen der Grundstruktur und/oder den Hydroxylgruppen der übrigen Ausgangsprodukten zu den verknüpfenden Urethangruppen II reagiert.

In einer dritten Variante (iii) enthalten die Ausgangsprodukte (a) bereits eine vorgebildete verknüpfende Urethangruppe I oder II. Außerdem enthalten diese Ausgangsprodukte (a) mindestens zwei, insbesondere zwei, reaktive funktionelle Gruppen, die mit geeigneten 25 reaktiven funktionellen Gruppen in weiteren Ausgangsprodukten zu den zweibindigen funktionellen Gruppen (c) reagieren. Beispiele gut geeigneter reaktiver funktioneller Gruppen sind die vorstehend beschriebenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (e) und (f), von denen die Hydroxylgruppen und Isocyanatgruppen besonders vorteilhaft sind und erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet werden.

Beispiele geeigneter Ausgangsprodukte (a) für die Variante (i) sind demnach übliche und bekannte Monomere, welche mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül tragen, wie die vorstehend beschriebenen Monomeren (m3). Von diesen sind die Acrylate, insbesondere 2-

24.09.1999

Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl- und 4-Hydroxybutylacrylat, speziell 2-Hydroxyethylacrylat, von besonderem Vorteil und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

5 Beispiele geeigneter Ausgangsprodukte (a) für die Variante (ii) sind die Addukte

- der nachstehend beschriebenen Diisocyanate, vorzugsweise der linearen Diisocyanate, mit

10 - Verbindungen, die eine isocyanatreaktive Gruppe, vorzugsweise eine der vorstehend beschriebenen funktionellen Gruppen (b) oder (c), insbesondere eine Hydroxylgruppe, sowie mindestens eine der vorstehend beschriebenen Gruppen (a), insbesondere Acrylatgruppen, enthalten;

15 im Molverhältnis 0,8 : 1 bis 1,2 : 1, insbesondere 1 : 1.

Beispiele besonders gut geeigneter Ausgangsprodukte (a) für die Variante (ii) sind die Addukte von Hexamethylen-diisocyanat oder Isophorondiisocyanat mit 2-Hydroxyethylacrylat im Molverhältnis 1 : 1.

20 Beispiele geeigneter Ausgangsprodukte (a) für die Variante (iii) sind die Umsetzungsprodukte der

25 - vorstehend beschriebenen Addukte im Molverhältnis 1 : 1 von Diisocyanaten und Verbindungen, die mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe und mindestens eine Gruppe (a) enthalten, mit

- trifunktionellen Verbindungen, die mindestens eine, insbesondere drei isocyanatreaktive Gruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, enthalten,

30

im Molverhältnis 1 : 1.

Beispiele gut geeigneter Umsetzungsprodukte dieser Art sind die Umsetzungsprodukte der Addukte von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat mit 2-Hydroxyethylacrylat im Molverhältnis 1 : 1 mit Trimethylopropan im Molverhältnis 1 : 1.

5 Weitere Beispiele geeigneter Ausgangsprodukte (a) für die Variante (iii) sind die Umsetzungsprodukte von

- Triisocyanaten, insbesondere von Isocyanuraten der vorstehend beschriebenen Diisocyanate, mit
- Verbindungen, die eine isocyanatreaktive Gruppe (b) oder (c), insbesondere eine Hydroxylgruppe, sowie mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen Gruppen (a) enthalten,

15 im Molverhältnis 1 : 1.

Beispiele gut geeigneter Umsetzungsprodukte dieser Art sind die Umsetzungsprodukte der Isocyanurate von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat mit 2-Hydroxyethylacrylat im Molverhältnis 1 : 1.

20 Vorzugsweise werden die Varianten (i) und (ii) mit den entsprechenden Ausgangsprodukten (a) angewandt, wobei die Variante (i) bevorzugt wird. Hierbei ergeben sich weitere Vorteile, wenn die entsprechenden Ausgangsprodukte (a) bereits bei der Herstellung der Grundstruktur eingesetzt werden, weswegen diese Variante ganz 25 besonders bevorzugt angewandt wird.

Beispiele geeigneter Ausgangsprodukte (e) für die Einführung der chemisch gebundenen Stabilisatoren (e) sind HALS-Verbindungen, vorzugsweise 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinderivate, insbesondere 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinderivate, deren 30 Stickstoffatom mit einem Sauerstoffatom, einer Alkylgruppe, Alkylcarbonylgruppe oder Alkylethergruppe substituiert ist und die eine Isocyanatgruppe oder eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe (b) oder (c), insbesondere eine Hydroxylgruppe, enthalten. Ein

Beispiel für ein besonders gut geeignetes Ausgangsprodukt (e) ist das Nitroxylradikal 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-piperidin-N-oxid.

Beispiele geeigneter Ausgangsprodukte (f) für die Einführung der chemisch gebundenen

5 Photoinitiatoren und/oder Photocoinitiatoren (f) sind die vorstehend beschriebenen Photoinitiatoren und/oder Photocoinitiatoren (f), die eine Isocyanatgruppe oder eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe (b) oder (c), insbesondere eine Hydroxylgruppe, enthalten.

10 Die feste Verbindung (B) kann aus den vorstehend beschriebenen Ausgangsprodukten (a) und den Ausgangsprodukten für die Grundstruktur sowie gegebenenfalls den Ausgangsprodukten (b), (c), (e) und/oder (f) in üblicher und bekannter Weise in Lösung hergestellt werden. Es ist indes ein weiterer besonderer Vorteil der besonders vorteilhaften festen Verbindungen (B), daß sie in der Schmelze ohne Probleme hergestellt werden kann,

15 so daß die Entsorgung organischer Lösemittel entfallen kann.

Die feste Verbindung (B) ist amorph, teilkristallin oder kristallin. Vorzugsweise ist sie teilkristallin oder kristallin, weil sie hierdurch schon bei niedrigen Molekulargewichten, insbesondere im Oligomerbereich, speziell von 500 bis 5.000 Dalton, blockfest und gut

20 mahlbar ist und eine niedrigviskose Schmelze ergibt. Des weiteren ist es von Vorteil, wenn sie eine enge Molekulargewichtsverteilung aufweist, weil dies gleichfalls die Blockfestigkeit und die Schmelzeviskosität positiv beeinflußt. Die Einstellung des Kristallinitätsgrads und der Molekulargewichtsverteilung kann nach üblichen und bekannten Methoden erfolgen, so daß sie der Fachmann in einfacher Weise gegebenenfalls

25 unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche vornehmen kann.

Vorzugsweise hat die feste Verbindung (B) ein Schmelzintervall oder einen Schmelzpunkt im Temperaturbereich von 40 bis 130°C. Bevorzugt liegt ihre Schmelzeviskosität bei 130°C bei 50 bis 20.000 mPas.

30

In dem erfindungsgemäßen Stoffgemisch ist die feste Verbindung (B) vorzugsweise in einer Menge von, bezogen auf das erfindungsgemäße Stoffgemisch, 5,0 bis 95, bevorzugt

10 bis 90, besonders bevorzugt 15 bis 85, ganz besonders bevorzugt 20 bis 80 und insbesondere 25 bis 75 Gew.-% enthalten.

Das erfindungsgemäße Stoffgemisch kann als Klebstoff oder Dichtungsmasse oder zur 5 Herstellung von Klebstoffen und Dichtungsmassen verwendet werden. Die betreffenden erfindungsgemäßen Klebstoffe und Dichtungsmassen enthalten dann mindestens ein Additiv in wirksamen Mengen, wie es auf dem Gebiet der Schmelzkleber und der Dichtungsmassen üblicherweise verwendet wird.

10 Vorteilhafterweise wird das erfindungsgemäße Stoffgemisch als Beschichtungsstoff oder zur Herstellung von Beschichtungsstoffen, vorzugsweise festen Beschichtungsstoffen und insbesondere Pulverlacken angewandt.

Demnach ist das erfindungsgemäße Stoffgemisch in dem erfindungsgemäßen Pulverlack 15 vorzugsweise in einer Menge von 50 bis 100, bevorzugt 50 bis 98, besonders bevorzugt 55 bis 95, ganz besonders bevorzugt 55 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf den erfindungsgemäßen Pulverlack, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Pulverlacke auf der Basis mindestens eines erfindungsgemäßen 20 Stoffgemischs sind thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbar. Bei der Kombination von thermischer Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung spricht man auch von Dual Cure.

Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Pulverlacke kann außerordentlich breit 25 variiert werden, was ein ganz wesentlicher Vorteil ist. Hierbei richtet sich die Zusammensetzung zum einen nach der Härtungsmethode oder den Härtungsmethoden, die angewandt werden soll(en), und zum anderen nach dem Verwendungszweck der Pulverlacke (pigmentfreier Klarlack oder pigmenthaltiger farb- und/oder effektgebender Lack).

30

Beispiele geeigneter weiterer Bestandteile zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Pulverlacken sind Oligomere und/oder Polymere, die thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbar sind und eine Glasübergangstemperatur Tg von über 40°C aufweisen,

24.09.1999

wie thermisch härtbare und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymere, Polyester, Alkyde, Polyurethane, acrylierte Polyurethane, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether,  
5 Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe oder mit aktinischer Strahlung härtbare sonstige (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylatcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate, insbesondere aber Polyester.

10

Von Vorteil sind feste amorphe, teilkristalline und/oder kristalline Polyester, die terminale Gruppen enthalten, die vom Addukt von Dicyclopentadien und Maleinsäureanhydrid im Molverhältnis 1 : 1 gebildet werden, und/oder kettenständige Endomethylentetrahydrophthalsäuregruppen enthalten. Die Herstellung dieser Polyester ist  
15 üblich und bekannt und kann unter Verwendung der vorstehend bei der Herstellung der Polyester-Polyurethane beschriebenen Ausgangsprodukte durchgeführt werden.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Pulverlacke noch lackübliche Additive enthalten. Beispiele geeigneter lacküblicher Additive zur Verwendung in den  
20 erfindungsgemäßen Pulverlacken sind

- übliche und bekannte thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare Reaktiverdünnner wie stellungsisomere Diethyloctandiole oder Hydroxylgruppen enthaltende hyperverzweigte Verbindungen oder Dendrimere, di- oder höherfunktionelle (Meth)Acrylate wie Trimethylolpropan-tri(meth)acrylat, oder  
25 (Meth)Acrylatgruppen enthaltende Polyisocyanate;
- Vernetzungsmittel, die die vorstehend beschriebenen funktionellen Gruppen (b) und/oder (c) enthalten, wie Aminoplastharze, Anhydridgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine, Carbonatgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, blockierte und/oder unblockierte Polyisocyanate, beta-Hydroxyalkylamide sowie Verbindungen mit im Mittel mindestens zwei zur  
30

24.09.1999

Umesterung befähigten Gruppen, beispielsweise Umsetzungsprodukte von Malonsäurediestern und Polyisocyanaten oder von Estern und Teilestern mehrwertiger Alkohole der Malonsäure mit Monoisocyanaten, wie sie in der europäischen Patentschrift EP-A-0 596 460 beschrieben werden;

5

- UV-Absorber;
- Lichtschutzmittel wie HALS-Verbindungen, Benztriazole oder Oxalanilide;
- 10 - Radikalfänger;
- thermolabile radikalische Initiatoren wie organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether;
- 15 - Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinndilaurat, Lithiumdecanoat oder Zinkoctoat;
- 20 - Entlüftungsmittel wie Diazadicycloundecan oder Benzoin;
- chemisch nicht gebundene Photoinitiatoren wie solche vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf Römpf Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen) oder kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, verwiesen), insbesondere Benzophenone, Benzoine oder Benzoinether oder Phosphinoxide;
- Slipadditive;

24.09.1999

- Polymerisationsinhibitoren;
- Haftvermittler wie Tricyclodecandimethanol;
- 5 - Verlaufmittel;
- transparente Füllstoffe auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid oder Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf das Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, 10 verwiesen;
- | - Flammschutzmittel;
- Mattierungsmittel wie Magnesiumstearat;
- 15 - elektrisch leitfähige Pigmente, wie Metallpigmente, Leitfähigkeitsruße, dotierte Perlglanzpigmente oder leitfähiges Bariumsulfat. Besonders gut geeignete elektrisch leitfähige Pigmente sind die Leitfähigkeitsruße; ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Metallpigmente«, S. 381, und »Leitfähige Pigmente«, S. 354, 20 verwiesen;
- | - Effektpigmente, wie Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen und 25 handelsübliche Edelstahlbronzen, sowie nichtmetallische Effektpigmente wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente; ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis 30 »Metallpigmente«, verwiesen;
- anorganische farbgebende Pigmente wie Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß oder organische farbgebende Pigmente wie Thioindigopigmente Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün; ergänzend wird

24.09.1999

auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis »Pigmentvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente« und Seite 567 »Titandioxid-Pigmente« verwiesen, oder

5

- organische und anorganische Füllstoffe wie Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl; ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen.

10

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

15 Diese Additive werden den erfindungsgemäßen Pulverlacken in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen zugesetzt, welche je nach Additiv bei 0,001 bis 500 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen an erfindungsgemäßem Feststoff liegen können.

20 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverlacke weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise vorzugsweise durch Vermischen der Bestandteile (A) und (B) sowie gegebenenfalls mindestens eines der übrigen vorstehend beschriebenen Bestandteile in der Schmelze, durch Extrusion oder Kneten, Austragen der Schmelze aus dem Mischaggregat, Verfestigen der resultierenden homogenisierten Masse, Zerkleinern der Masse, bis die gewünschte Korngröße resultiert, 25 sowie gegebenenfalls Sichten des resultierenden erfindungsgemäßen Pulverlacks unter Bedingungen, unter denen keine vorzeitige thermische Vernetzung und/oder Vernetzung mit aktinischer Strahlung und/oder sonstigen Schädigungen einzelner Bestandteile des erfindungsgemäßen Pulverlacks beispielsweise durch thermischen Abbau eintreten.

30 Hierbei erweist es sich als weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Pulverlacks, daß er in Wasser dispergiert werden kann, wodurch ein erfindungsgemäßer Pulverslurry-Lack resultiert.

Auch die Applikation des erfindungsgemäßen Pulverlacks weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe üblicher und bekannter Verfahren und Vorrichtungen beispielsweise durch elektrostatisches Versprühen, wobei auch hier Bedingungen angewandt werden, unter denen keine vorzeitige thermische Vernetzung und/oder Vernetzung mit aktinischer Strahlung und/oder sonstigen Schädigungen einzelner Bestandteile des erfindungsgemäßen Pulverlacks beispielsweise durch thermischen Abbau eintreten.

Der erfindungsgemäße Pulverslurry-Lack dagegen kann mit Hilfe von Verfahren und Vorrichtungen appliziert werden, wie sie üblicherweise für die Applikation von Spritzlacken angewandt werden.

Der erfindungsgemäße Pulverlack und der erfindungsgemäße Pulverslurry-Lack kann in den unterschiedlichsten Schichtdicken appliziert werden, so daß Beschichtungen der unterschiedlichsten Stärke, insbesondere von 10 bis 250µm, resultieren. Die Stärke der Beschichtungen richtet sich nach dem Verwendungszweck der Beschichtungen und kann daher vom Fachmann ohne weiteres eingestellt werden.

Auch die Härtung der applizierten Pulverlackschichten weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern es werden die üblichen und bekannten Verfahren und Vorrichtungen angewandt.

So kann die Härtung mit aktinischer Strahlung mit elektromagnetischer Strahlung wie Röntgenstrahlung, UV-Strahlung, sichtbares Licht oder nahe IR-Licht (NIR) oder mit Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlen durchgeführt werden. Verfahren und Vorrichtungen für die Härtung mit aktinischer Strahlung sind üblich und bekannt und werden beispielsweise in R. Holmes, »U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks«, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984, beschrieben.

Die thermische Härtung weist ebenfalls keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen.

Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen von Gegenständen in Betracht, die einer Härtung der hierauf befindlichen Lackschichten unter Anwendung von Hitze und/oder aktinischer Strahlung zugänglich sind, das sind z. B. Gegenstände aus Metallen,

5 Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunden, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle oder mineral- und harzgebundene Baustoffen, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel. Demnach ist der erfindungsgemäße Pulverlack oder Pulverslurry-Lack, insbesondere als Klarlack, für Anwendungen in der Automobilakkierung, der Lackierung von Möbeln und der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating

10 und die Beschichtung elektrischer Bauteile, in Mit hohem Maße geeignet. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignet er sich für die Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall, Radkappen, Felgen oder Wicklungen von elektrischen Motoren.

15 Insbesondere ist die erfindungsgemäße Klarlackierung als Überzug von Basislacken geeignet, vorzugsweise in der Automobilindustrie. Besonders geeignet ist sie als Klarlackierung über Wasserbasislacken auf Basis von Polyester, Polyurethanharzen und Aminoplastharzen.

20 Die hierbei angewandten metallischen Substrate können eine Grundierung, insbesondere eine kathodisch oder anodische abgeschiedene und thermisch gehärtete Elektrotauchlackierung aufweisen. Gegebenenfalls kann die Elektrotauchlackierung noch mit einer Steinschlagschutzgrundierung oder einem Füller beschichtet sein.

25 Mit dem erfindungsgemäßen Pulverlack und Pulverslurry-Lack können insbesondere auch grundierte oder nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert werden. Die zu lackierenden

30 Kunststoffe können selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Es können auch die üblicherweise im Fahrzeugbau, insbesondere Kraftfahrzeugbau, eingesetzten Kunststoffe zum Einsatz kommen.

Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung mit einem Plasma oder mit Beflammen unterzogen und/oder mit einer Hydrogrundierung aus einem Hydroprimer beschichtet werden.

5

Besondere Vorteile resultieren, wenn die erfindungsgemäßen Klebschichten, Dichtungen und Beschichtungen mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt werden.

Zu diesem Zweck wird

10

(1) mindestens ein erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff und/oder Klebstoff und/oder mindestens eine erfindungsgemäße Dichtungsmasse in der Form

15

- (1.1) einer Schmelze,
- (1.2) eines Pulvers,
- (1.3) einer Pulverslurry oder
- (1.4) einer Dispersion oder einer Lösung in mindestens einem organischen Lösemittel

20

auf das vorstehend beschriebene grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert,

25

(2) die resultierende Pulverslurry-Schicht (1.3) oder die resultierende Schicht aus einer Dispersion oder einer Lösung (1.4) getrocknet oder die resultierende Schicht der Schmelze (1.1) erstarrten gelassen oder durch Erhitzen weiterhin in geschmolzenem Zustand gehalten,

(3) die resultierende feste Schicht (1.2), (1.3) oder (1.4) durch Erhitzen aufgeschmolzen und

30

(4) die im Verfahrensschritt (2) oder (3) resultierende geschmolzene Schicht

- (4.1) im geschmolzenen Zustand,
- (4.2) beim Erstarren und/oder

(4.3) nach dem Erstarren

mit aktinischer Strahlung gehärtet.

5 Zusätzlich zur Härtung mit aktinischer Strahlung kann bei entsprechender Zusammensetzung der Beschichtungsstoffe, Dichtungsmassen und Klebstoffe noch die thermische Härtung vor, während oder nach dem Verfahrensschritt (4) durchgeführt werden.

10 Die aus dem erfindungsgemäßen Klebstoffen und Dichtungsmassen hergestellten Klebschichten und Dichtungen haben auch unter extremen klimatischen Bedingungen eine hervorragende Klebkraft und Dichtungsfähigkeit auch über lange Zeiträume hinweg.

Die aus den erfindungsgemäßen Pulverlacken und Pulverslurry-Lacken hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungen weisen einen hervorragenden Verlauf und einen hervorragenden optischen Gesamteindruck auf. Sie sind witterungsstabil und vergilben auch im tropischen Klima nicht. Sie sind daher für zahlreiche Anwendungszwecke im Innen- und Außenbereich verwendbar. Daher weisen auch grundierte und ungrundierte Substrate, insbesondere Karosserien von Automobilen und Nutzfahrzeugen, industrielle Bauteile, inklusive Kunststoffteile, Emballagen, Coils und elektrische Bauteile, oder Möbel, die mit mindestens einer erfindungsgemäßen Beschichtung beschichtet sind, besondere technische und wirtschaftliche Vorteile, insbesondere eine lange Gebrauchszeitdauer auf, was sie für die Anwender besonders attraktiv macht.

25 **Beispiele**

**Herstellbeispiel 1**

Die Herstellung eines (Meth)Acrylatcopolymersats durch  
30 Hochtemperaturpolymerisation

Nach dem in der europäischen Patentschrift EP-A-0 650 979 beschriebenen Verfahren wurde ein (Meth)Acrylatcopolymersat durch Hochtemperaturpolymerisation hergestellt.

Hierzu wurde in einem geeigneten Reaktor zu einer Vorlage aus 600 Gewichtsteilen Isopropanol bei 170°C während einer Stunde kontinuierlich eine Mischung aus 400 Gewichtsteilen Glycidymethacrylat, 1.100 Gewichtsteilen Methylmethacrylat, 400 Gewichtsteilen Styrol, 100 Gewichtsteilen n-Butylacrylat und 60 Gewichtsteilen Di-tert.-butylperoxid in 150 Gewichtsteilen Isopropanol zugesetzt. Es wurde noch weitere 15 Minuten polymerisiert, wonach die Polymerisation durch Abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen wurde. Die Polymerisatlösung wurde mit Xylol auf die anderthalbfache Menge verdünnt, filtriert und in einem Dünnschichtverdampfer bei 210°C und einem Druck von 1 mbar von flüchtigen Bestandteilen befreit.

10

### **Herstellbeispiel 2**

**Die Herstellung eines (Meth)Acrylatcopolymersats (A) zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Pulverlacken**

15

In einem zweiwelligen Schneckenextruder (Typ ZSK der Firma Werner und Pfleiderer) mit gleichlaufenden Schneckenwellen eines Nenndurchmessers von 30 mm und einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von 33 : 1 wurden pro Stunde 2.000 eine Mischung, bestehend aus 96,8 Gew.-% des vorstehend beschriebenen, gemahlenen Copolymerisats, 20 1,1 Gewichtsteile 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphin und 2,1 Gewichtsteile Triphenylphosphin, mit 180 Gewichtsteile Acrylsäure, die mit 100 ppm Phenothiazin stabilisiert war, bei 130 °C und einer mittleren Verweilzeiten von 7 Minuten umgesetzt.

### **Herstellbeispiel 3**

25

**Die Herstellung einer festen Verbindung (B) zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Pulverlacken**

30

In einem geeigneten Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rührer, Rückflußkühler, Heizung und Inertgaszufuhr wurden

14,76 g Trimethylolpropan,

236,36 g Hexandiol 1,6,

197,2 g Hydroxyethylacrylat und  
0,56g 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-piperidin-N-oxid

vorgelegt und auf 60°C erhitzt. Zur Vorlage während einer Stunde 666 g  
5 Isophorondiisocyanat (IPDI) und 1,1g Dibutylzinnlaurat zudosiert. Durch die exotherme Reaktion stieg die Temperatur langsam bis auf 100°C. Man ließ die resultierende Reaktionsmischung noch während 30 Minuten bei 100°C nachreagieren, so daß keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar waren. Die Schmelze wurde auf eine Aluminiumfolie ausgegossen und abkühlen gelassen. Es resultierte ein hartes, gut  
10 mahlbares Harz. Angaben über die Schmelzeviskosität finden sich in der Tabelle 1.

#### **Herstellbeispiel 4**

Die Herstellung einer festen Verbindung (B) zur Verwendung in den  
15 erfindungsgemäßen Pulverlacken

Das erfindungsgemäße Herstellbeispiel 3 wurde wiederholt, nur daß keine chemisch gebundene HALS-Verbindung verwendet wurde. Angaben über die Schmelzeviskosität finden sich in der Tabelle 1.

20

#### **Herstellbeispiel 5**

Die Herstellung einer festen Verbindung (B) zur Verwendung in den  
erfindungsgemäßen Pulverlacken

25

Das erfindungsgemäße Herstellbeispiel 3 wurde wiederholt, nur daß anstelle der dort verwendeten Ausgangsprodukte die folgenden Ausgangsprodukte eingesetzt wurden:

30

Vorlage: 62 g Ethylen glykol (1 Mol),  
45 g Butandiol 1,4 (0,5 Mol),  
232 g Hydroxyethylacrylat (2 Mol) und  
0,4 g 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-piperidin-N-oxid.

Zulauf: 420,5 g Hexamethylendiisocyanat (2,5 Mol) und  
1 g Dibutylzinndilaurat.

Angaben über die Schmelzeviskosität finden sich in der Tabelle 1.

5

### **Herstellbeispiel 6**

**Die Herstellung einer festen Verbindung (B) zur Verwendung in den erfundungsgemäßen Pulverlacken**

10

Das erfundungsgemäße Herstellbeispiel 3 wurde wiederholt, nur daß anstelle der dort verwendeten Ausgangsprodukte die folgenden Ausgangsprodukte eingesetzt wurden:

Vorlage: 66,2 g Ethylenglykol,  
146,6 g Polycaprolakton (Capa® 200Der Firma Solvay Interrox),  
154,66 g Hydroxyethylacrylat und  
0,4 g 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-piperidin-N-oxid,

Zulauf: 444 g Isophorondiisocyanat und

20

0,8 g Dibutylzinndilaurat.

Angaben über die Schmelzeviskosität finden sich in der Tabelle 1.

25

### **Herstellbeispiel 7**

**Die Herstellung einer festen Verbindung (B) zur Verwendung in den erfundungsgemäßen Pulverlacken**

30

Das erfundungsgemäße Herstellbeispiel 6 wurde wiederholt, nur daß keine chemisch gebundene HALS-Verbindung verwendet wurde. Angaben über die Schmelzeviskosität finden sich in der Tabelle 1.

**Tabelle 1: Die Schmelzeviskosität der festen Verbindungen (B)**

<b>Herstellbeispiel</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
5					

**Schmelzeviskosität:**

[mPas / 120°C]	11200	12300	750	3210	3400
[mPas / 130°C]	7050	8200	410	3120	2200

10					
----	--	--	--	--	--

Die festen Verbindungen (B) wurden mit einem Physica Rheometer mit Platte/Platte-System charakterisiert.

15

**Beispiele 1 bis 11**

**Die Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Pulverlackierungen**

20 Für die Beispiele 1 bis 3 wurde die feste Verbindung (B) des Herstellbeispiels 3 verwendet.

Für das Beispiel 4 wurde die feste Verbindung (B) des Herstellbeispiels 4 verwendet.

25 Für die Beispiele 6 bis 7 wurde die feste Verbindung (B) des Herstellbeispiels 5 verwendet.

Für die Beispiele 8 bis 10 wurde die feste Verbindung (B) des Herstellbeispiels 6 verwendet.

30

Für das Beispiel 11 wurde die feste Verbindung (B) des Herstellbeispiels 7 verwendet.

Allen erfindungsgemäßen Pulverlacken wurden, bezogen auf den jeweiligen Pulverlack, 3 Gew.-% Darocure® 2959 (Photoinitiator), 0,5 Gew.-% Modaflow® (Verlaufshilfsmittel), 1 Gew.-% Benzoin (Entgasungshilfsmittel) zugesetzt. Des weiteren wurde in allen Pulverlacken das (Meth)Acrylatcopolymersat (A) gemäß Herstellbeispiel 2 in den in der 5 Tabelle 3 angegebenen Mengenverhältnissen angewandt.

Die erfindungsgemäßen Pulverlackierungen wurden nach der folgenden allgemeinen Vorschrift hergestellt:

- 10 Die jeweilige Pulverlackzusammensetzung wurde im Ölbad bei 140°C geschmolzen, auf ein Aluminiumblech ausgegossen, nach dem Erstarren gemahlen und auf ein entfettetes Stahlblech aufgesiebt, so, daß eine ca. 70 µm dicke Lackschicht resultierte. Die aufgesiebte Pulverlackschicht wurde auf einer geregelten Heizplatte bei 140°C während 5 Minuten aufgeschmolzen. Über der Heizplatte war in 30 cm Abstand eine 15 Quecksilberdampflampe mit einem Emissionsmaximum bei ca. 360 nm (Hönle LTV 400) angebracht, die mit einer Schiebeblende verschlossen war. Nachdem die Pulverlackschicht geschmolzen war, wurde die Schiebeblende geöffnet und die Schmelze 30 Sekunden belichtet. Danach wurde die Blende wieder geschlossen, und das Blech wurde von der Heizplatte genommen. Die Prüfung der Pulverlackierung erfolgte nach 24stündiger 20 Lagerung bei Raumtemperatur.

Die Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die Mengenverhältnisse der Bestandteile (A) und (B), die durchgeführten Prüfungen und die hierbei erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 3: Anwendungstechnische Eigenschaften der erfindungsgemäßen Pulverlackierungen

5	Beispiel/ Vergleichs- versuch	Verhältnis (A)/(B) (Gewichtsteile)	Verlauf visuell (Note <sup>a)</sup> )	Erichsen- Wert <sup>b)</sup>	Gitter- schnitt (Note <sup>c)</sup> )	Pendel- härte <sup>d)</sup> (s)	Bleistift- härte	MEK <sup>e)</sup>
10		Nr.						
1		80/20	1	2,1	GT4	192	5H	0
2		50/50	1	3,6	GT3	188	4H	0
3		30/70	1	4,2	GT1	184	4H	0
4		80/20	3	2,6	GT4	186	5H	0
15	5	80/20	1	1,2	GT4	189	5H	0
6		50/50	1	2,3	GT3	183	4H	0
7		30/70	1	3,8	GT1	179	4H	0
8		80/20	1	3,4	GT3	194	5H	0
9		50/50	1	4,9	GT1	189	4H	0
20	10	30/70	1	7,2	GT1	178	4H	0
	11	80/20	2	3,6	GT3	196	5H	0

a) Benotung: 1 = sehr gut; 2 = gut; 3 = gerade noch brauchbar; 4 = für hohe Qualitätsansprüche nicht mehr ausreichend;

b) Erichsen-Tiefung gemäß DIN EN ISO 1520: 1995-04;

c) Gitterschnittprüfung nach DIN ISO 2409:1994-10;

d) Pendeldämpfungsprüfung nach DIN 53157: 1987-01;

e) 60 Doppelhübe mit einem mit Methylmethyleketon getränkten Wattebausch;

Der Vergleich der Ergebnisse in der Tabelle 3 zeigt, daß die erfindungsgemäßen Pulverlackierungen einen hervorragenden Verlauf und eine hervorragende Chemikalienbeständigkeit und Härte aufwiesen. Bemerkenswert ist, daß die Härte, die 5 Haftfestigkeit und die Verformbarkeit der erfindungsgemäßen Lackierungen durch das Verhältnis (A)/(B) eingestellt werden konnte, was einen weiteren Vorteil der erfindungsgemäßen Pulverlacke darstellt.

**Mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen enthaltendes festes Stoffgemisch und seine Verwendung**

**Patentansprüche**

5

1. Festes Stoffgemisch, enthaltend

10 (A) mindestens ein festes (Meth)Acrylatcopolymerisat eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 850 bis 10.000 und einer Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts  $M_w/M_n$  von 1,0 bis 5,0, enthaltend mindestens eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung;

15 und

20 (B) mindestens eine feste Verbindung, enthaltend eine Grundstruktur und, hieran gebunden, im statistischen Mittel mehr als eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül.

25 2. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) durch

(1) radikalische Hochtemperaturpolymerisation von

25 (m1) mindestens einem Methacrylat und

(m2) mindestens einem hiermit copolymerisierbaren Monomeren, wobei

30 (m3) 5,0 bis 50 Mol-% der Gesamtmenge der Monomeren (m1) und (m2) nicht polymerisierbare reaktive funktionelle Gruppen (b) tragende Monomeren sind; und

(2) polymeranaloge Umsetzung des resultierenden mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe (b) tragenden (Meth)Acrylatcopolymers mit

5 (m4) mindestens einer Verbindung, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung und mindestens eine zur Gruppe (b) komplementäre reaktive funktionelle Gruppe (c),

wodurch die Gruppe (a) resultiert;

10 herstellbar ist.

1 | 3. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen um Kohlenstoff-

15 Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor-oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen, insbesondere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, handelt.

20 4. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,

daß die Gruppen (a) ausgewählt werden aus der Gruppe, enthaltend (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und Butenylethergruppen sowie Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isopropenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und Butenylestergruppen.

25 5. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen (a) (Meth)Acrylatgruppen, insbesondere Acrylatgruppen, sind.

30 6. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 5,0 bis 95 Gew.-% des (Meth)Acrylatcopolymers (A) und 95 bis 5,0 Gew.-% der Verbindung (B) enthält.

7. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen (a) in der Verbindung (B) über Urethan-, Ester-, Ether- und/oder Amidgruppen an die Grundstruktur gebunden sind.

5

8. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen (a) in der Verbindung (B) über Urethangruppen an die Grundstruktur gebunden sind.

10 9. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (B) amorph, teilkristallin oder kristallin ist.

10. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (B) ein Schmelzintervall oder einen Schmelzpunkt im

15 Temperaturbereich von 40 bis 130°C aufweist.

11. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (B) bei 130°C eine Schmelzeviskosität von 50 bis 20.000 mPas aufweist.

20

12. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundstruktur der Verbindung (B) niedermolekular, oligomer und/oder polymer ist.

25 13. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die oligomere und/oder polymere Grundstruktur der Verbindung (B) olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthält.

14. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die oligomere und/oder polymere Grundstruktur sich von statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten, hyperverzweigten, dendrimeren und/oder kammartig aufgebauten Polyadditionsharzen,

30

Polykondensationsharzen und/oder (Co)Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren ableitet.

15. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die (Co)Polymerisate Poly(meth)acrylate und/oder partiell verseifte Polyvinylester und die Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polyester-polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Polyether-Polyester, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide, insbesondere Polyester, Polyester-Polyether, Polyurethane und Polyester-Polyurethane, sind.  
10
16. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Methacrylatcopolymerisat (A) und/oder die Verbindung (B) mindestens einen chemisch gebundenen Stabilisator (e) enthalten.  
15
17. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß als chemisch gebundener Stabilisator (e) eine HALS-Verbindung verwendet wird.  
20
18. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß als chemisch gebundene HALS-Verbindung (e) die 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-N-oxid-4-oxy-Gruppe verwendet wird.  
25
19. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der chemisch gebundene Stabilisator (e) in der festen Verbindung (B) enthaltend ist.  
30
20. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (B) reaktive funktionelle Gruppen (c) enthält, die mit Gruppen (c) der eigenen Art und/oder mit komplementären funktionellen Gruppen (b), die noch in dem Methacrylatcopolymerisat (A) und/oder in mindestens einem Vernetzungsmittel vorhanden sind, thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können.

21. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Methacrylatcopolymerisats (A) und/oder die Verbindung (B) chemisch gebundene Photoinitiatoren und/oder Photocoinitiatoren enthält.

5 22. Verwendung des festen Stoffgemischs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21 als thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung vernetzbarer Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen oder zur Herstellung thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung vernetzbarer Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen.

10

23. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen, enthaltend mindestens festes Stoffgemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21.

15

24. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß hierin mindestens ein weiterer mit aktinischer Strahlung härtbarer Bestandteil enthalten ist.

20

25. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß der weitere Bestandteil ausgewählt wird aus der Gruppe, enthaltend sondige (meth)acrylatfunktionelle (Meth)Acrylcopolymerisate, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate.

30

26. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß der ungesättigte Polyester ausgewählt wird aus der Gruppe, enthaltend amorphe, teilkristalline und kristalline feste Polyester mit mindestens einer terminalen Gruppe, die sich von dem Addukt von Dicyclopentadien und Maleinsäureanhydrid in Molverhältnis 1 : 1 ableitet, und/oder mindestens einer Endomethylentetrahydrophthalsäuregruppe.

27. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen nach einem der Ansprüche 23 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß hierin mindestens ein weiteres Additiv enthalten ist.
- 5 28. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen nach einem der Ansprüche 23 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Pulver, Pulverslurries oder in organischen Lösemitteln gelöst oder dispergiert vorliegen.
- 10 29. Verwendung der Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen gemäß einem der Ansprüche 23 bis 28 für die Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate.
- 15 30. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate, bei dem man
  - (1) mindestens einen Beschichtungsstoff und/oder Klebstoff und/oder mindestens eine Dichtungsmasse gemäß einem der Ansprüche 23 bis 28 in der Form
    - 20 (1.1) einer Schmelze,
    - (1.2) eines Pulvers,
    - (1.3) einer Pulverslurry oder
    - (1.4) einer Dispersion oder einer Lösung in mindestens einem organischen Lösemittel
  - 25 auf das grundierte oder ungrundierte Mit Substrat appliziert,
  - (2) die resultierende Pulverslurry-Schicht (1.3) oder die resultierende Schicht aus einer Dispersion oder einer Lösung (1.4) trocknet oder die resultierende Schicht der Schmelze (1.1) erstarren läßt oder durch Erhitzen weiterhin in geschmolzenem Zustand hält,

**Mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen enthaltendes festes Stoffgemisch und seine Verwendung**

**Zusammenfassung**

5

Feste Stoffgemische, enthaltend

(A) mindestens ein festes (Meth)Acrylatcopolymerisat eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 850 bis 10.000 und einer Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts  $M_w/M_n$  von 1,0 bis 5,0, enthaltend mindestens eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung; und

(B) mindestens eine feste Verbindung, enthaltend eine Grundstruktur und, hieran gebunden, im statistischen Mittel mehr als eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül;

sowie ihre Verwendung als thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung vernetzbare Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen oder zur Herstellung thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung vernetzbarer Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen.

10

15

20

